TARTU ÜLIKOOL
teaduskool

Радиохимия

Õppevahend TÜ teaduskooli õpilastele

Tartu 2004

Koostanud	Vladislav Ivaništšev
Retsenseerinud	Rein Pullerits
Tõlkija ja keeletoimetaja	Darja Lavõgina

Кинетика радиоактивного распада.

Реакции распада атомных ядер являются реакциями первого порядка, т.е. количество радиоактивных ядер N изменяется со временем по закону радиоактивного распада (экспоненциально):

$$\boxed{N_t = N_0 e^{-\lambda t}},$$

где N_t и N_0 – число ядер в моменты времени T = t и T = 0 соответственно, а λ - константа распада, имеющая смысл вероятности распада в единицу времени:

$$-\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N} = \lambda,$$

где знак минус указывает на то, что количество радиоактивных ядер N уменьшается во времени.

Прямая реакция распада

$$A \xrightarrow{\lambda} B$$

Примеры:

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{\lambda} {}^{234}_{90}Th$$

Уравнение скорости распада в дифференциальном виде имеет вид:

$$-\frac{dN_A}{dt} = \lambda N_A$$

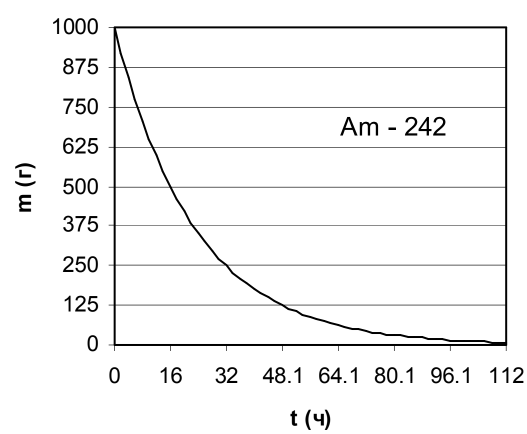
Если проинтегрировать уравнение, получим:

$$\int_{N_{A,0}}^{N_{A,t}} \frac{dN_A}{N_A} = -\int_0^t \lambda dt$$

$$\ln \frac{N_{A,t}}{N_{A,0}} = -\lambda t$$

Взяв экспоненту обоих частей равенства, увидим уже знакомую формулу:

$$\boxed{N_{A,t} = N_{A,0} e^{-\lambda t}}$$



На графике изображено изменения массы радиоактивного $^{242}_{95}Am$. Видно, что за некоторое время ($T_{1/2}$ = 16,02 ч) масса $^{242}_{95}Am$ уменьшается ровно на половину. Это время называется периодом полураспада. На основе закона радиоактивного распада, найдем отношение периода полураспада к константе распада:

$$N_{T_{1/2}} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}} \Rightarrow \ln\frac{N_{T_{1/2}}}{N_0} = -\lambda \cdot T_{1/2} \Rightarrow \ln\frac{N_0}{N_{T_{1/2}}} = \lambda \cdot T_{1/2},$$

Период полураспада – это время, за которое количество (масса, активность) уменьшается ровно на половину, следовательно:

$$\boxed{\ln 2 = \lambda \cdot T_{1/2} \Rightarrow \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \approx \frac{0{,}693}{T_{1/2}},}$$

Помимо периода полураспада существует еще одна величина - τ, характеризующая среднее время жизни радиоактивного нуклида:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} \Rightarrow \tau = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \approx 1{,}44 T_{1/2}.$$

Параллельные реакции распада

$$A \xleftarrow{\lambda_2} B \xrightarrow{\lambda_1} C$$

Примеры:

$$^{40}_{18}Ar \xleftarrow{\lambda} {}^{40}_{19}K \xrightarrow{\lambda} {}^{40}_{20}Ca$$

Уравнение в дифференциальном виде имеет вид:

$$-\frac{dN_B}{dt} = \lambda_1 N_B + \lambda_2 N_B$$

или

$$-\frac{dN_B}{dt} = \lambda N_B,$$

где $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$

$$\frac{dN_A}{dt} = \lambda_1 N_B = \lambda_1 N_{B,0} e^{-\lambda t} \text{ и } \frac{dN_C}{dt} = \lambda_2 N_B = \lambda_2 N_{B,0} e^{-\lambda t}$$

Проинтегрировав уравнения, получим:

$$\int_{N_{A,0}}^{N_{A,t}} dN_A = \lambda_1 N_{B,0} \int_0^t e^{-\lambda t} dt \text{ и } \int_{N_{C,0}}^{N_{C,t}} dN_C = \lambda_2 N_{B,0} \int_0^t e^{-\lambda t} dt$$

$$N_{A,t} = N_{A,0} + \frac{\lambda_1}{\lambda} N_{B,0}(1 - e^{-\lambda t}) \text{ и } N_{C,t} = N_{C,0} + \frac{\lambda_2}{\lambda} N_{B,0}(1 - e^{-\lambda t})$$

Как правило, $N_{A,0}$ и $N_{C,0}$ равны нулю, тогда

$$N_{A,t} = \frac{\lambda_1}{\lambda} N_{B,0}(1 - e^{-\lambda t}) \text{ и } N_{C,t} = \frac{\lambda_2}{\lambda} N_{B,0}(1 - e^{-\lambda t})$$

и отношение $N_{A,0}$ к $N_{C,0}$ равно

$$\frac{N_{C,t}}{N_{A,t}} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

Согласно этому очень важному результату отношение концентраций продуктов зависит от констант распада и не зависит от времени.

Цепные реакции

$$A \xrightarrow{\lambda_1} B \xrightarrow{\lambda_2} C$$

Примеры:

$$^{210}_{83}Bi \xrightarrow{\lambda_1} {}^{210}_{84}Po \xrightarrow{\lambda_2} {}^{206}_{82}Pb$$

Уравнения в дифференциальном виде имеют вид:

$$-\frac{dN_A}{dt} = \lambda_1 N_A,\ \frac{dN_B}{dt} = \lambda_1 N_A - \lambda_2 N_B \text{ и } \frac{dN_C}{dt} = \lambda_2 N_B.$$

Распад A в B – прямая реакция, поэтому

$$\boxed{N_{A,t} = N_{A,0} e^{-\lambda_1 t}}$$

Подставляя это уравнение в (2), получим

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_1 N_{A,0} e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_B$$

$$\frac{dN_B}{dt} + \lambda_2 N_B = \lambda_1 N_{A,0} e^{-\lambda_1 t}$$

Умножим обе стороны уравнения на $e^{\lambda_2 t}$:

$$\left(\frac{dN_B}{dt} + \lambda_2 N_B\right) e^{\lambda_2 t} = \lambda_1 N_{A,0} e^{-\lambda_1 t} e^{\lambda_2 t}$$

Можно математически доказать, что

$$\left(\frac{dN_B}{dt} + \lambda_2 N_B\right) e^{\lambda_2 t} = \frac{dN_B e^{\lambda_2 t}}{dt}$$

Из последних двух равенств

$$\frac{dN_B e^{\lambda_2 t}}{dt} = \lambda_1 N_{A,0} e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t}$$

Проинтегрировав уравнение, получим:

$$\int_{N_{B,t}}^{N_{B,0}} dN_B e^{\lambda_2 t} = \lambda_1 N_{A,0} \int_0^t e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t} dt$$

$$N_{B,t} e^{\lambda_2 t} - N_{B,0} e^{\lambda_2 t} = \frac{\lambda_1 N_{A,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t} - \frac{\lambda_1 N_{A,0}}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

Разделим обе стороны уравнения на $e^{-\lambda_2 t}$:

$$N_{B,t} - N_{B,0} = \frac{\lambda_1 N_{A,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} \frac{e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t} - 1}{e^{\lambda_2 t}} = \frac{\lambda_1 N_{A,0}}{\lambda_2 - \lambda_1}\left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right)$$

Если $N_{B,0}$ равно нулю, то уравнение принимает простую форму

$$N_{B,t} = \frac{\lambda_1 N_{A,0}}{\lambda_2 - \lambda_1}\left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right)$$

Время, за которое количество B достигает своего максимума, соответствует $dN_B/dt = 0$. Подставив полученное уравнение в уравнение

$$\frac{dN_B}{dt} + \lambda_2 N_B = \lambda_1 N_{A,0} e^{-\lambda_1 t},$$

получим

$$0 + \lambda_2 \frac{\lambda_1 N_{A,0}}{\lambda_2 - \lambda_1}\left(e^{-\lambda_1 t_{max}} - e^{-\lambda_2 t_{max}}\right) = \lambda_1 N_{A,0} e^{-\lambda_1 t_{max}}$$

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}\left(e^{-\lambda_1 t_{max}} - e^{-\lambda_2 t_{max}}\right) = e^{-\lambda_1 t_{max}}$$

$$\lambda_2 \left(e^{-\lambda_1 t_{max}} - e^{-\lambda_2 t_{max}}\right) = (\lambda_2 - \lambda_1) e^{-\lambda_1 t_{max}}$$

$$\lambda_2 e^{-\lambda_1 t_{max}} - \lambda_2 e^{-\lambda_2 t_{max}} = e^{-\lambda_1 t_{max}} - \lambda_1 e^{-\lambda_1 t_{max}}$$

$$e^{\lambda_2 - \lambda_1 t_{max}} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

Прологарифмировав результат, получим новую формулу:

$$t_{max} = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

Максимально возможное количество B равняется

$$N_{B,max} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_{A,0} e^{-\lambda_1 t_{max}}$$

$$N_{B,max} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_{A,0} e^{-\frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}$$

$$N_{B,max} = N_{A,0} \exp\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}\right)$$

Если $N_{C,0}$ также равно нулю, то справедливо $N_{A,0} = N_{A,t} + N_{B,t} + N_{C,t}$. Следовательно

$$N_{C,t} = N_{A,0} - \frac{N_{A,0}}{\lambda_2 - \lambda_1}\left(\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t}\right)$$

Очевидно, это уравнение нельзя использовать, если $\lambda_1 = \lambda_2$.